

CATHODE ELECTRODE CATALYST FOR FUEL CELL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

7. W1348-01

Patent number: JP2003100308
Publication date: 2003-04-04
Inventor: WATANABE SATORU; YASUTAKE SATONOBU; NOJIMA SHIGERU
Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD
Classification:
- international: H01M4/90; B01J23/63; B01J23/652; H01M4/88; H01M8/10
- european:
Application number: JP20010288050 20010921
Priority number(s): JP20010288050 20010921

[View INPADOC patent family](#)

Abstract of JP2003100308

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cathode electrode catalyst for a fuel cell and the method of manufacturing the same, which can allow the speed of reduction reaction of oxygen in the cathode to increase.

SOLUTION: At least one selected from a group comprising of Sb_2O_4 and CeO_2 is carried to a carrier carrying Pt or Pt-Mo alloy.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-100308

(P2003-100308A)

(43) 公開日 平成15年4月4日(2003.4.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコート* (参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/63		4/88	K 5 H 0 1 8
23/652		8/10	5 H 0 2 6
H 0 1 M 4/88		B 0 1 J 23/64	1 0 3 M
// H 0 1 M 8/10		23/56	3 0 1 M
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-288050(P2001-288050)

(22) 出願日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

(72) 発明者 渡辺 悟

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 安武 聡信

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カソードにおける酸素の還元反応の速度を上昇させるようにした燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 PtまたはPt-M合金を担持した担体に、 Sb_2O_4 と CeO_2 から成るグループから選択した少なくとも一を担持させた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pt-Mo合金を担持した担体に、 Sb_2O_4 と CeO_2 から成るグループから選択した少なくとも一を担持させて成ることを特徴とする燃料電池用カソード電極触媒。

【請求項2】 Ptを担持した担体に、 CeO_2 を担持させて成ることを特徴とする燃料電池用カソード電極触媒。

【請求項3】 Pt-Mo合金担持担体をセリウム溶液に含浸し、空气中で150～200℃で焼成し、Pt-Mo合金-CeO₂担持担体から成る燃料電池用カソード電極触媒を得ることを特徴とする燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。

【請求項4】 Pt担持担体をセリウム溶液に含浸し、該Pt担持担体を空气中で150～200℃で焼成し、Pt-CeO₂担持担体から成る燃料電池用カソード電極触媒を得るようにしたことを特徴とする燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。

【請求項5】 Pt-Mo合金担持担体またはPt担持担体を微粒子状 CeO_2 と機械的に混合することによって、Pt-Mo合金-CeO₂担持担体またはPt-CeO₂担持担体から成る燃料電池用カソード電極触媒を得るようにしたことを特徴とする燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。

【請求項6】 Sb_2O_3 粉末を500℃以上で空气中で焼成し、Pt-Mo合金担持担体と機械的に混合し、Pt-Mo合金- Sb_2O_4 担持担体から成る燃料電池用カソード電極触媒を得るようにしたことを特徴とする燃料電池用カソード電極触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、水素と酸素から水を得る電池反応によって起電力を得ている。原料の水素は、メタノールなどの原燃料と水を改質触媒の存在下に反応させて得られる。このような燃料電池のうち、特に、固体高分子型燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)が優れた性能を発揮できるものとして注目されている。すなわち、固体高分子型燃料電池では、水素を燃料とし、アノード(燃料極)、カソード(空気極)における電極反応によって起電力を得ている。ここでカソードでは、酸素の還元反応が起こっている。しかし、この還元反応が遅く、電極反応の律速段階を構成していると推測される。このカソードにおける電極反応には、白金触媒が用いられていることが多い。かかる白金触媒の触媒性能を上げることが望まれていた。このことは、リン酸型(PAFC)燃料電池等の他の燃料電池でも同様であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に対してなされたもので、カソードにおける酸素の還元反応の速度を上昇させるようにした燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係る燃料電池用カソード電極触媒は、Pt-Mo合金を担持した担体に、 Sb_2O_4 と CeO_2 から成るグループから選択した少なくとも一を担持させて成ることを特徴とする。本発明は、燃料電池用カソード電極触媒であって、Ptを担持した担体に、 CeO_2 を担持したもののもその一形態として含む。

【0005】本発明は、別の側面として燃料電池用カソード電極触媒の製造方法であり、Pt-Mo合金担持担体をセリウム溶液に含浸し、空气中で150～200℃で焼成し、Pt-Mo合金-CeO₂担持担体から成る燃料電池用カソード電極触媒を得ることを特徴とする。

【0006】また、本発明に係る燃料電池用カソード電極触媒の製造方法は、Pt担持担体をセリウム溶液に含浸し、該Pt担持担体を空气中で150～200℃で焼成し、Pt-CeO₂担持担体から成る燃料電池用カソード電極触媒を得るようにした形態としても実施できる。Pt-Mo合金-CeO₂担持担体またはPt-CeO₂担持担体は、Pt-Mo合金担持担体またはPt担持担体を微粒子状 CeO_2 と機械的に混合することによっても得られる。

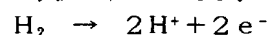
【0007】さらに、本発明に係る燃料電池用カソード電極触媒の製造方法は、別の形態で、 Sb_2O_3 粉末を500℃以上で空气中で焼成し、Pt-Mo合金担持担体と機械的に混合し、Pt-Mo合金- Sb_2O_4 担持担体を得るようにしている。本発明は、固体高分子型燃料電池に好適であるが、他にも、リン酸型燃料電池等の燃料電池に適用することもできる。

【0008】

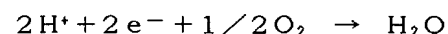
【発明の実施の形態】以下、本発明に係る燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法をその実施の形態等についてさらに詳細に説明する。

【0009】燃料電池では、その一実施の形態として、固体高分子膜を挟んで燃料極側の白金触媒層と、空気極側の白金触媒層とを備えている。ここで、アノード(燃料極)、カソード(空気極)では、下記のような反応が行われる。

【0010】アノードにおいて白金触媒層により、以下の反応を起こさせる。



この反応によって生じる H^+ が拡散する。一方、カソードにおいて白金触媒層により、以下の反応を起こさせる。



これらの反応を合わせて電池反応が構成され、起電力を得ることができる。

【0011】ここで、前記したように、カソード側の空気の還元反応の抵抗が大きく律速段階を構成しているものと思われる。本発明らは、白金触媒層に用いるPt-Mo合金を用いた電極触媒について、鋭意検討した結果、さらに Sb_2O_4 と CeO_2 から成るグループから選択した少なくとも一の助触媒を用いることによって、このような抵抗が大幅に減少することを見出した。その原理については、完全には裏付けられていないものの、ほぼ図1について以下に説明するところによるとと思われる。図1に示すように、まず、担体粒子1上の助触媒粒子2に酸素分子3が捕獲される。該酸素分子3は、Pt-Mo合金の粒子4中のMo成分に引かれてPt-Mo合金粒子4にスピルオーバーする。これによって、Pt成分の触媒特性が発揮され、酸素の還元反応が速やかに進行する。なお、本発明者らは、 Sb_2O_4 を助触媒とする場合には、Pt-Mo合金でなければ効果が確認できないのに対し、 CeO_2 で単にPtだけを担持した担体上に担持するだけで抵抗低減の効果を確認している。したがって、図1のメカニズムのように酸素のスピルオーバーは、 CeO_2 を用いた場合、Moがなくても進行するものと推測される。

【0012】前記担体の粉末は、炭素粉末が好ましく、例えば、黒鉛、カーボンブラック、電気導電性を有する活性炭等を挙げることができる。特に、燃料電池用電極触媒には、ケッチェンカーボン、バルカンカーボンが好ましい。

【0013】Pt-Mo合金を用いる場合、燃料電池用カソード電極触媒に含まれるPt-Mo合金成分中のMoの比率は1~99モル%、Pt-Mo合金をカーボンに担持した場合のPt-Mo合金担持カーボン中のPt-Mo合金の比率は、1~99wt%であることが好ましい。また、Pt-Mo合金を用いる場合、助触媒としての CeO_2 、 Sb_2O_4 の担持量は、Pt-Mo合金担持カーボンの重量に対し、0.01~10倍が好ましい。

【0014】Pt-Mo合金ではなく、Ptを用いる場合、Ptをカーボンに担持した場合のPt担持カーボン中のPtの比率は、1~99wt%であることが好ましい。また、Ptを用いる場合、助触媒としての CeO_2 、 Sb_2O_4 の担持量は、Pt担持カーボンの重量に対し、0.01~10倍が好ましい。

【0015】次いで、本発明に係る燃料電池用カソード電極触媒の製造方法について、カーボン担体に触媒活性成分を担持する場合を挙げてその実施の形態を説明する。

【0016】Ptのモル量が所定の量になるようにPt溶液を調製する。Pt溶液としては、 H_2PtCl_6 溶液、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ 等のPt錯イオン溶液を

挙げることができる。このPt溶液を沸騰した水/エタノール混合溶液中に混合し、Ptイオンを還元する。冷却後カーボン担体となるケッチェンカーボン等のカーボン粉末を添加し、カーボン粉末にPtを吸着担持させる。その後、ろ過、乾燥し、水素雰囲気中で熱処理し、Pt担持カーボンを得る。

【0017】次に、Ptのモル数の0.1~2倍のMo量の5塩化モリブデン水溶液等のモリブデン水溶液にPt担持カーボンを含浸し、水素で250℃~800℃で還元し、Pt-Mo合金担持カーボンを得る。次に、Ptの重量に対して0.01~10倍の CeO_2 を含むように硝酸セリウム水溶液等のセリウム水溶液をPt-Mo合金担持カーボンに含浸し、空气中150~200℃で焼成し、Pt-Mo合金-CeO₂担持カーボンを得る。

【0018】以上で、Moを担持せずに、Ptの重量に対して0.01~10倍の CeO_2 を含むように硝酸セリウム水溶液等のセリウム水溶液をPt担持カーボンに含浸し、空气中150~200℃で焼成すれば、Pt-CeO₂担持カーボンを得ることができる。

【0019】また、Pt-Mo合金担持カーボンを得た後、 CeO_2 の代わりに、 Sb_2O_4 を担持させて、Pt-Mo合金-Sb₂O₄担持カーボンを得ることができる。この場合、Pt-Mo合金担持カーボンの重量の0.01~10倍の Sb_2O_4 となるように Sb_2O_3 粉末(粒径0.1μm以下)を500℃以上で空气中で焼成し、Pt-Mo合金担持カーボンと機械的に混合し、Pt-Mo合金-Sb₂O₄担持カーボンを得ることができる。機械的に混合するのは、500℃以上における Sb_2O_4 の焼成と同時にを行うと、カーボン成分が燃えてしまうためである。

【0020】なお、Pt担持カーボン(Pt/C)、Pt-Mo合金担持カーボン(PtMo/C)は、市販品をそのまま用いることもできる。Pt-Mo合金-CeO₂担持カーボンはPt-Mo合金担持カーボンに微粒子状 CeO_2 を機械的に混合して得ることもできる。

【0021】

【実施例】実施例1

Ptのモル量が0.6mmolになるように H_2PtCl_6 溶液(Pt含有量100g/l)を1g金属/lに希釈した。イオン交換水1440g、エタノール1140g、ポリビニルアルコール0.4gの溶液を沸騰させた。この沸騰した溶液に、先に調製したPtイオン溶液を添加し、15分(通常、10分~24時間)反応させ、Ptイオンを還元した。冷却後、カーボン粉末(比表面積が800m²/gのケッチェンカーボン)120mgを添加、攪拌し、カーボンにPtを吸着担持させた。その後、ろ過、乾燥し、水素雰囲気中で250℃、1時間(通常、0.5~6時間)熱処理し、ポリビニルアルコールを熱分解除去し、Pt担持カーボン触媒を得た。次に、Ptのモル数の1倍(通常、0.1~2倍)

のM_o量の5塩化モリブデン水溶液にPt担持カーボンを含浸し、水素で500℃（通常、250℃～800℃）で還元し、Pt-M_o合金担持カーボンを得た。次に、硝酸セリウム水溶液をPt-M_o合金担持カーボンに含浸し、空气中200℃で焼成し、Pt-M_o合金-CeO₂担持カーボンを得た。

【0022】実施例2

Ptのモル量が0.6mmolになるようにH₂PtCl₆溶液（Pt含有量100g/l）を1g金属/lに希釈した。イオン交換水1440g、エタノール1140g、ポリビニルアルコール0.4gの溶液を沸騰させた。この沸騰した溶液に、先に調製したPtイオン溶液を添加し、15分（通常、10分～24時間）反応させ、Ptイオンを還元した。冷却後、カーボン粉末（比表面積が800m²/gのケッチェンカーボン）120mgを添加、攪拌し、カーボンにPtを吸着担持させた。その後、ろ過、乾燥し、水素雰囲気中で250℃、1時間（通常、0.5～6時間）熱処理し、ポリビニルアルコールを熱分解除去し、Pt担持カーボン触媒を得た。次に、Ptの重量に対して2倍（通常、0.01～10倍）のCeO₂を含むように硝酸セリウム水溶液をPt担持カーボンに含浸し、空气中200℃で焼成し、Pt-CeO₂担持カーボンを得た。

【0023】実施例3

Ptのモル量が0.6mmolになるようにH₂PtCl₆溶液（Pt含有量100g/l）を1g金属/lに希釈した。イオン交換水1440g、エタノール1140g、ポリビニルアルコール0.4gの溶液を沸騰させた。この沸騰した溶液に、先に調製したPtイオン溶液を添加し、15分（通常、10分～24時間）反応させ、Ptイオンを還元した。冷却後、カーボン粉末（比表面積が800m²/gのケッチェンカーボン）120mgを添加、攪拌し、カーボンにPtを吸着担持させた。その後、ろ過、乾燥し、水素雰囲気中で250℃、1時間（通常、0.5～6時間）熱処理し、ポリビニルアルコールを熱分解除去し、Pt担持カーボン触媒を得た。次に、Ptのモル数の1倍（通常、0.1～2倍）のM_o量の5塩化モリブデン水溶液にPt担持カーボンを含浸し、水素で250℃～800℃で還元し、Pt-M_o合金担持カーボンを得た。次に、Pt-M_o合金担持カーボンの重量の2倍（通常、0.01～10倍）のSb₂O₄となるようにSb₂O₃粉末（粒径0.1μm以下）を500℃以上で空气中で焼成し、Pt-M_o合金担持カーボンと機械的に混合し、Pt-M_o合金-Sb₂O₄担持カーボンを得た。

【0024】実施例4

実施例1～3のカソード電極触媒を用いて固体高分子型燃料電池を製造し、その試験を行い、発電性能を評価した。

【0025】（電池セルの調製）アノード電極触媒（P

tRu合金担持カーボン）に水/エタノール混合液並びに高分子電解質溶液としてナフィオン溶液を添加して超音波攪拌にてスラリーを調製した。得られたスラリーをテフロン（登録商標）シートに塗布して膜厚50μmの固体高分子膜（デュボン社製で、商品名がナフィオン膜）の片面に転写し、アノード極を形成した。アノード極中のPt量は0.5mg/cm²で、Ru量は0.5mg/cm²で、ナフィオン量は1mg/cm²であった。

【0026】一方、実施例1～3のカソード電極触媒に水/エタノール混合液並びに高分子電解質溶液としてナフィオン溶液を添加して超音波攪拌にてスラリーを調製した。得られたスラリーをテフロンシートに塗布して膜厚50μmの固体高分子膜（デュボン社製で、商品名がナフィオン膜）のアノードを転写した面と反対側の面に転写し、カソード極を形成した。カソード極中のPt量は0.5mg/cm²で、ナフィオン量は0.5mg/cm²であった。アノード極及びカソード極それぞれにカーボンペーパーを貼り付けた後、これらを1対のセパレータで挟み、5cm四方の電極セルを作製した。

【0027】＜発電性能評価＞得られた電極セル1～3について、下記に説明する試験条件で発電試験を行い、その結果を下記表1に示す。

【0028】アノード側：H₂ 60%、CO₂ 20%、N₂ 20%、CO 10ppm、2ata、温度80℃、水素利用率80%

カソード側：空気(Air)、2ata、温度80℃、空気利用率40%

【表1】

	0.15A/cm ²	0.35A/cm ²	0.7A/cm ²
電極1	0.80 V	0.75 V	0.65 V
電極2	0.80 V	0.75 V	0.65 V
電極3	0.82 V	0.76 V	0.66 V
従来電極	0.78 V	0.70 V	0.60 V

【0029】表1から明らかなように、試作触媒1～3を用いた電極セル1～3は、従来セルに比べ高性能であることがわかる。なお、上記実施例は、固体高分子型燃料電池について行った。しかし、本発明は、このようなものに限定されるものではなく、リン酸型燃料電池等の他の燃料電池にも適用することができる。

【0030】

【発明の効果】上記したところから明らかなように、本発明によれば、カソードにおける酸素の還元反応の速度を上昇させるようにした燃料電池用カソード電極触媒およびその製造方法が提供される。

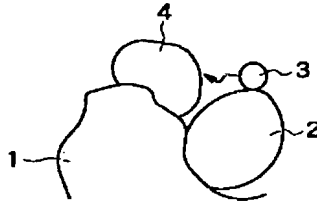
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における酸素の還元のメカニズムを説明する概念図である。

【符号の説明】

- | | | | |
|---|-------|---|------|
| 1 | 担体粒子 | 3 | 酸素分子 |
| 2 | 助触媒粒子 | 4 | 合金粒子 |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 野島 繁
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B
BB02A BB02B BB04A BB04B
BC26A BC26B BC43A BC43B
BC59A BC59B BC75A BC75B
CC32 EC04Y FA02 FB07
FB14 FB19 FB30 FC07
5H018 AA06 AS03 BB01 BB05 BB12
EE08 EE10 EE12 HH08
5H026 AA06 BB00 BB01 BB03 BB08
EE08 EE12 HH08